

⑤

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-349313

(43)Date of publication of application : 22.12.1994

(51)Int.Cl.

H01B 1/16

C03C 8/18

H01G 4/12

H05K 1/09

(21)Application number : 05-160446

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1993

(72)Inventor : OTANI AKIRA
HAMADA KUNIIHIKO
KANO HARUHIKO
MUSHIMOTO SHUJI

(54) CONDUCTIVE PASTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a conductive paste which has a large resistance to a plating solution, and can form an outer electrode with a high reliability, by mixing a conductive powder, a specific composition of boron-silicate zinc glass frit, and an organic vehicle, to the conductive paste.

CONSTITUTION: This conductive paste includes a conductive powder, a glass frit, and an organic vehicle. That is, in this conductive paste, a boron-silicate zinc glass frit including ZnO: 3 to 13wt.%, SiO₂: 35 to 55wt.%, B₂O₃: 15 to 30wt.%, an oxide of an alkaline earth metal: 5 to 15wt.%, and an oxide of an alkaline metal: 5 to 10wt.%, is used as a glass frit. Since such a glass frit is used, this conductive paste can prevent the deterioration of performance of the outer electrode and the ceramic electron parts to form the outer electrode, by preventing the dissolution of the outer electrode to the plating solution in a plating process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3463320

[Date of registration] 22.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

5

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6 - 3 4 9 3 1 3

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 12 月 22 日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B	1/16	A	7244 - 5 G	
C 0 3 C	8/18			
H 0 1 G	4/12	3 6 1		
H 0 5 K	1/09	Z	6921 - 4 E	

審査請求 未請求 請求項の数 2

F D

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 5 - 160446

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 6 月 3 日

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号

(72) 発明者 大谷 明

京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 浜田 邦彦

京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号 株式会社村田製作所内

(72) 発明者 狩野 東彦

京都府長岡京市天神二丁目 26 番 10 号 株式会社村田製作所内

(74) 代理人 弁理士 西澤 均

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ペースト

(57) 【要約】

【目的】 メッキ液に対する耐性が大きく、特性の劣化を防止することが可能で、信頼性の高い外部電極を形成することが可能な導電性ペーストを提供する。

【構成】 導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有してなる導電性ペーストにおいて、ガラスフリットとして、

Z n O : 3 ~ 1 3 重量%

S i O ₂ : 3 5 ~ 5 5 重量%

B ₂ O ₃ : 1 5 ~ 3 0 重量%

アルカリ土類金属の酸化物 : 5 ~ 1 5 重量%

アルカリ金属の酸化物 : 5 ~ 1 0 重量%

を含有するホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有してなるセラミック電子部品の外部電極形成用の導電性ペーストであって、

ガラスフリットとして、

ZnO	: 3~13重量%
SiO ₂	: 35~55重量%
B ₂ O ₃	: 15~30重量%
アルカリ土類金属の酸化物	: 5~15重量%
アルカリ金属の酸化物	: 5~10重量%

を含有するホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットを用いたことを特徴とする導電性ペースト。

【請求項2】 導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有してなるセラミック電子部品の外部電極形成用の導電性ペーストであって、

ガラスフリットとして、請求項1記載の導電性ペーストにおいて用いたホウケイ酸亜鉛系ガラスフリット20~80重量%と、ホウケイ酸鉛系ガラスフリットを20~80重量%とを配合してなる混合ガラスフリットを用いたことを特徴とする導電性ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本願発明は、導電性ペーストに関し、詳しくは、積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品の外部電極を形成するために用いられる導電性ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】積層セラミックコンデンサなどのセラミック電子部品には、導電性ペーストを塗布焼付けすることにより外部電極（端子電極）を形成し、その上に半田濡れ性などの特性を向上させるために、NiメッキとSnメッキ、あるいはNiメッキと半田メッキなどの種々のメッキ処理を施すようにしたもの（メッキ品）がある。

【0003】このようなセラミック電子部品（メッキ品）の外部電極を形成するために用いられる導電性ペーストとしては、通常、導電粉末（金属成分）に、ガラスフリットや有機ビヒクルなどを配合してなる導電性ペーストが使用されている。

【0004】そして、このような導電性ペーストにおいて、ガラスフリットは、外部電極とセラミック電子部品素体（例えば積層セラミックコンデンサ素子などのセラミック素体）との接合のために使用される。

【0005】しかし、外部電極を形成した後、半田濡れ性などの特性を向上させるために外部電極に電解メッキを施す場合、従来のガラスフリットを用いて形成した外部電極では、構成成分の一部であるガラスフリットがメッキ液に溶解し、外部電極とセラミック電子部品素体との間の接合力が低下するという問題点がある。

【0006】そして、極端な場合には、ガラスフリット

が溶出した部分からメッキ液がセラミックの内部に侵入し、セラミック電子部品（例えば積層セラミックコンデンサ）のQ特性の劣化や熱衝撃試験後の静電容量の低下を発生させるという問題点がある。

【0007】本願発明は、上記問題点を解決するものであり、メッキ液に対する耐性が大きく、特性の劣化を防止することが可能で、信頼性の高い外部電極を形成することが可能な導電性ペーストに関する。

【0008】

10 【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本願第1の発明の導電性ペーストは、導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有してなるセラミック電子部品の外部電極形成用の導電性ペーストであって、ガラスフリットとして、

ZnO	: 3~13重量%
SiO ₂	: 35~55重量%
B ₂ O ₃	: 15~30重量%
アルカリ土類金属の酸化物	: 5~15重量%
アルカリ金属の酸化物	: 5~10重量%

20 を含有するホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットを用いたことを特徴とする。

【0009】また、本願第2の発明の導電性ペーストは、導電粉末と、ガラスフリットと、有機ビヒクルとを含有してなるセラミック電子部品の外部電極形成用の導電性ペーストであって、ガラスフリットとして、請求項1記載の導電性ペーストにおいて用いたホウケイ酸亜鉛系ガラスフリット20~80重量%と、ホウケイ酸鉛系ガラスフリットを20~80重量%とを配合してなる混合ガラスフリットを用いたことを特徴とする。

30 【0010】なお、本願第1の発明の導電性ペーストにおいて、ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットの構成成分（ZnO、SiO₂、B₂O₃、アルカリ土類金属の酸化物、アルカリ金属の酸化物）の割合を限定したのは以下の理由による。

【0011】[ZnO] ZnOの含有量を3~13重量%に限定したのは、ZnOの含有量が3重量%未満になるとガラスフリットの軟化温度が高くなるとともに、セラミック電子部品素体（セラミック素体）との相性が悪くなり、また、13重量%を越えると、セラミック電子部品素体とガラスフリットとの反応性が大きくなり、その反応生成物がメッキ液に溶解してメッキ劣化を引き起こすことによる。

【0012】[SiO₂] SiO₂の含有量を35~55重量%に限定したのは、SiO₂の含有量が35重量%未満になるとガラスフリットのメッキ液に対する安定性が低下してメッキ劣化を引き起こし、また、55重量%を越えるとガラスフリットの軟化温度が高くなりすぎて好ましくないことによる。

【0013】[B₂O₃] B₂O₃の含有量を15~30重量%に限定したのは、B₂O₃の含有量が15重量%未満

になるとガラスフリットがガラス化しにくくなるとともに、軟化温度を下げるのが困難になり、また、30重量%を越えるとガラスフリットのメッキ液に対する安定性が低下することによる。

【0014】〔アルカリ土類金属の酸化物〕アルカリ土類金属の酸化物の含有量を5～15重量%に限定したのは、アルカリ土類金属の酸化物の含有量が5重量%未満になるとガラスフリットの安定性が低下し、また、15重量%を越えるとガラスフリットの軟化温度が高くなりすぎて好ましくないことによる。

【0015】〔アルカリ金属の酸化物〕アルカリ金属の酸化物の含有量を5～10重量%に限定したのは、アルカリ金属の酸化物の含有量が5重量%未満になるとガラスフリットの作業温度が高くなり好ましくないからであり、また、10重量%を越えるとガラスフリットの耐水性が低下して好ましくないからである。

【0016】なお、本願発明の導電性ペーストにおいて、ガラスフリットは、導電粉末とガラスフリットの合計量（固形分）に対して3～10重量%の範囲で添加することが望ましい。これは、ガラスフリットの添加量がAg粉末とガラスフリットの合計量の3重量%未満になると電極とセラミックの接着強度が低下し、また、10重量%を越えるとメッキ付着性が低下するためである。

【0017】また、本願発明の導電性ペーストにおいては、セラミック電子部品素体との熱膨張係数を調整するために、5重量%程度までの割合でガラスフリットにA*

* I_2O_3 を添加してもよい。

【0018】

【実施例】以下、本願発明の実施例を比較例とともに示して、その特徴とするところをさらに詳しく説明する。

【0019】〔実施例1〕この実施例においては、導電粉末としてAg粉末を用い、これに、有機ビヒクル（この実施例ではセルロース系樹脂をブチルカルビトールに溶解したもの）及び表1に示すような組成のホウケイ酸亜鉛系のガラスフリットを配合することにより導電性ペースト（本願第1の発明にかかる導電性ペースト）を調製した。

【0020】なお、この実施例においては、導電性ペースト中のAg粉末とガラスフリットの合計量（固形分）を76重量%とし、Ag粉末とガラスフリットの合計量に対するガラスフリットの割合を6重量%とした。

【0021】上記の導電性ペーストを用いて、積層セラミックコンデンサの外部電極（端子電極）を形成した後、770℃（ピーク）で10分間焼成した。それから、外部電極上にNiの電解メッキとSnの電解メッキを重ねて施した。

【0022】そして、得られた積層セラミックコンデンサについて、Q特性及び外部電極の引張り強度を測定するとともに、熱衝撃（ヒートサイクル）試験を行い、その特性を評価した。その結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

試料 番号	ガラスフリット組成（重量%）						特性		
	ZnO	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	引張り強度（N）	Q	熱衝撃試験
1	10	55	25	5	5	-	69	16000	0/20
2	12	40	28	12	5	3	61	15000	1/20
3	5	45	25	12	10	3	65	15000	0/20
4	10	37	30	10	10	3	62	14500	1/20
*5	28	15	45	-	10	2	48	12500	4/20

【0024】なお、表1において、試料番号に*印を付したものは本願第1の発明の範囲外の試料（比較例）であり、その他は本願第1の発明の範囲内の試料（実施例）である。

【0025】熱衝撃試験は、-55～125℃のサイクルを200サイクル繰返した後の不良品数と良品数の比（不良品数/良品数）を示す。なお、不良品と良品とは、静電容量の大きさから判定した。

【0026】また、Qは、その値が大きいほど損失が小

さく、特性が良いことを示す。

【0027】表1より、本願第1の発明の実施例にかかる導電性ペーストを用いて形成した外部電極は、比較例（試料番号5）の導電性ペーストを用いて形成した外部電極と比較して、引張り強度が大きく、また、積層セラミックコンデンサのQ値も大きいことがわかる。

【0028】さらに、熱衝撃試験においても、本願第1の発明の実施例にかかる導電性ペーストを用いて外部電極を形成した積層セラミックコンデンサは、比較例の積

層セラミックコンデンサよりも不良品率が低いことが確認された。

【0029】なお、上記実施例では、アルカリ土類金属の酸化物としてCaOを用い、アルカリ金属の酸化物としてLi₂Oを用いた場合について説明したが、本願第1の発明の導電性ペーストにおいては、これらに限らず、他のアルカリ土類金属の酸化物及びアルカリ金属の酸化物を用いることが可能である。

【0030】【実施例2】この実施例においては、導電*

*粉末としてAg粉末を用い、これに、有機ビヒクル（この実施例ではセルロース系樹脂をブチルカルビトールに溶解したもの）、及び表2に示すような組成のホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットと表3に示すような組成のホウケイ酸鉛系ガラスフリットとを、表4に示すような割合で配合して導電性ペースト（本願第2の発明にかかる導電性ペースト）を調製した。

【0031】

【表2】

フリット 番号	ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリット組成（重量%）					
	ZnO	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
1	7	43	27	10	10	3
2	11	41	28	11	8	1
*3	30	12	46	-	9	3

【0032】

※20※【表3】

フリット 番号	ホウケイ酸鉛系ガラスフリット組成（重量%）					
	PbO	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
4	53	28	10	5	-	4

【0033】なお、表2において、フリット番号に*印を付したホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットは本願第1の発明の導電性ペーストを構成するホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットの組成範囲を外れた比較用のホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットである。

【0034】なお、この実施例においては、導電性ペースト中のAg粉末と混合ガラスフリットの合計量（固形分）を76重量%とし、Ag粉末と混合ガラスフリットの合計量に対する混合ガラスフリットの割合を4重量%とした。

【0035】上記の導電性ペーストを用いて、積層セラ

ミックコンデンサの外部電極（端子電極）を形成した後、770℃（ピーク）で10分間焼成した。それから、外部電極上にNiの電解メッキとSnの電解メッキを重ねて施した。

【0036】そして、得られた積層セラミックコンデンサについて、外部電極の引張り強度及びたわみ強度を測定するとともに、熱衝撃（ヒートサイクル）試験を行い、その特性を評価した。その結果を表4に示す。

【0037】

【表4】

試料 番号	ガラスフリットの種類及び配合割合				特性		
	表2のガラスフ リットの種類	配合割合 (重量%)	表3のガラスフ リットの種類	配合割合 (重量%)	引張り強 度 (N)	たわみ強 度 (mm)	熱衝撃 試験
*6	3	100	-	-	45	2.8	5/20
*7	3	40	4	60	39	4.0	5/20
*8	-	-	4	100	26	5.6	3/20
9	1	40	4	60	51	5.2	0/20
10	2	40	4	60	47	5.0	1/20
11	2	60	4	40	52	4.9	0/20
12	2	100	-	-	52	4.0	1/20

【0038】なお、表4において、試料番号に*印を付したもの（試料番号6，7，8）は本願第2の発明の範囲外の試料（比較例）であり、その他は本願第2の発明の範囲内の試料（実施例）である。

【0039】なお、試料番号6，7の比較例においては、ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットの組成が本願第1の発明の導電性ペーストを構成するホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットの組成範囲から外れており、かつ、試料番号6においては、ホウケイ酸鉛系ガラスフリットが配合されていないガラスフリット（すなわち、ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットのみ）が用いられている。また、試料番号8の比較例においては、ホウケイ酸亜鉛系ガラスフリットが配合されていないガラスフリット（すなわち、ホウケイ酸鉛系ガラスフリットのみ）が用いられている。

【0040】表4より、本願第2の発明の導電性ペーストを用いて外部電極を形成した場合においても、本願第1の発明の導電性ペーストを用いた場合と同様の効果が得られること、及び優れたたわみ強度が得られることがわかる。

【0041】なお、上記の各実施例では、導電粉末としてAg粉末を用いた場合について説明したが、本願発明の導電性ペーストにおいては、導電粉末はAg粉末に限られるものではなく、例えばCu粉末などの他の金属粉末、あるいはAg-Pd粉末のような合金粉末などを導電粉末として用いることが可能である。

【0042】さらに、上記各実施例では、本願発明の導電性ペーストを用いて積層セラミックコンデンサの外部電極を形成した場合について説明したが、本願発明の導電性ペーストは、積層セラミックコンデンサの外部電極のみではなく、セラミック半導体デバイスや正特性サーミスタ装置などの種々のセラミック電子部品の外部電極

を形成する場合に使用することが可能である。

【0043】本願発明は、さらにその他の点においても上記実施例に限定されるものではなく、有機ビヒクルの種類、あるいは各構成成分（導電粉末、ガラスフリット及び有機ビヒクル）の配合割合などに関して、発明の要旨の範囲内において、種々の応用、変形を加えることが可能である。

【0044】

【発明の効果】上述のように、本願第1の発明の導電性ペーストは、ガラスフリットとして、ZnO：3～13重量％，SiO₂：35～55重量％，B₂O₃：15～30重量％，アルカリ土類金属の酸化物：5～15重量％，アルカリ金属の酸化物：5～10重量％を含有するガラスフリットを用いているため、メッキ工程における外部電極のメッキ液への溶解を防止し、外部電極及び外部電極を形成したセラミック電子部品の特性の劣化を防止することができる。

【0045】また、ガラスフリット中のSiO₂量を増やしたことにより、メッキ液（酸性溶液）に対するガラスフリットの安定性が増大するため、外部電極の膜厚を小さくすることが可能になり、コストを低減することができる。

【0046】さらに、ガラスフリット中のSiO₂量を増やしたことにより、ガラスフリットの軟化温度が上昇するため、外部電極（導電性ペースト）の焼成時に外部電極の焼結収縮によるセラミック電子部品の締め付けが緩和され、セラミック電子部品の耐熱衝撃性が向上する。

【0047】また、本願第2の発明の導電性ペーストは、本願第1の発明の導電性ペーストにおいて用いられているホウケイ酸亜鉛系ガラスフリット20～80重量％と、ホウケイ酸鉛系ガラスフリットを20～80重量

20

30

40

50

%とを配合してなる混合ガラスフリットを用いており、
これを用いて外部電極を形成した場合には、本願第1の
発明の導電性ペーストを用いた場合と同様の効果を得る*

*ことができるとともに、優れたたわみ強度を実現するこ
とができる。

フロントページの続き

(72)発明者 虫本 修二

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-349313

(43)Date of publication of application : 22.12.1994

(51)Int.Cl.	H01B 1/16
	G03C 8/18
	H01G 4/12
	H05K 1/09

(21)Application number : 05-160446

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 03.06.1993

(72)Inventor : OTANI AKIRA
HAMADA KUNIIHIKO
KANO HARUHIKO
MUSHIMOTO SHUJI

(54) CONDUCTIVE PASTE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a conductive paste which has a large resistance to a plating solution, and can form an outer electrode with a high reliability, by mixing a conductive powder, a specific composition of boron-silicate zinc glass frit, and an organic vehicle, to the conductive paste.

CONSTITUTION: This conductive paste includes a conductive powder, a glass frit, and an organic vehicle. That is, in this conductive paste, a boron-silicate zinc glass frit including ZnO: 3 to 13wt.%, SiO₂: 35 to 55wt.%, B₂O₃: 15 to 30wt.%, an oxide of an alkaline earth metal: 5 to 15wt.%, and an oxide of an alkaline metal: 5 to 10wt.%, is used as a glass frit. Since such a glass frit is used, this conductive paste can prevent the deterioration of performance of the outer electrode and the ceramic electron parts to form the outer electrode, by preventing the dissolution of the outer electrode to the plating solution in a plating process.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3463320

[Date of registration] 22.08.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is a conductive paste for external electrode formation of the ceramic electronic parts which come to contain electric conduction powder, a glass frit, and an organic vehicle. As a glass frit ZnO : Three to 13% of the weight SiO₂ : 35 - 55-% of the weight B₂O₃ : Oxide of 15 - 30-% of the weight alkaline earth metal : Oxide of 5 - 15-% of the weight alkali metal : Conductive paste characterized by using the HOUKEI acid zinc system glass frit containing 5 - 10 % of the weight.

[Claim 2] The conductive paste characterized by using 20 - 80 % of the weight of HOUKEI acid zinc system glass frits which are a conductive paste for external electrode formation of the ceramic electronic parts which come to contain electric conduction powder, a glass frit, and an organic vehicle, and were used in the conductive paste according to claim 1 as a glass frit, and the mixed glass frit which comes to blend a lead borosilicate glass frit 20 - 80 % of the weight.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] The invention in this application relates to the conductive paste used in order to form the external electrode of ceramic electronic parts, such as a stacked type ceramic condenser, in detail about a conductive paste.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to form an external electrode (terminal electrode) and to raise properties, such as solder wettability, on it by carrying out spreading printing of the conductive paste, there are some (plating article) which were made to perform various plating processings of nickel plating, Sn plating or nickel plating, solder plating, etc. in ceramic electronic parts, such as a stacked type ceramic condenser.

[0003] As a conductive paste used in order to form the external electrode of such ceramic electronic parts (plating article), the conductive paste which comes to blend a glass frit, an organic vehicle, etc. with electric conduction powder (metal component) is usually used.

[0004] And in such a conductive paste, a glass frit is used for junction to an external electrode and a ceramic electronic-parts element assembly (for example, ceramic element assemblies, such as a stacked type ceramic condenser component).

[0005] However, when performing electrolytic plating to an external electrode in order to raise properties, such as solder wettability, after forming an external electrode, in the external electrode formed using the conventional glass frit, the glass frit which is a part of constituent dissolves in plating liquid, and there is a trouble that the junction force between an external electrode and a ceramic electronic-parts element assembly declines.

[0006] And in being extreme, plating liquid trespasses upon the interior of a ceramic from the part into which the glass frit was eluted, and there is a trouble of generating degradation of the Q factor of ceramic electronic parts (for example, stacked type ceramic condenser) and the fall of the electrostatic capacity after a spalling test.

[0007] The invention in this application solves the above-mentioned trouble, and relates to the conductive paste [the resistance over plating liquid is large and it is possible to prevent degradation of a property, and] which can form a reliable external electrode.

[0008]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, the conductive paste of invention of this application 1st is a conductive paste for external electrode formation of the ceramic electronic parts which come to contain electric conduction powder, a glass frit, and an organic vehicle. As a glass frit ZnO : Three to 13% of the weight SiO₂ : 35 - 55-% of the weight B₂O₃ : Oxide of 15 - 30-% of the weight alkaline earth metal : Oxide of 5 - 15-% of the weight alkali metal : It is characterized by using the HOUKEI acid zinc system glass frit containing 5 - 10 % of the weight.

[0009] Moreover, the conductive paste of invention of this application 2nd is a conductive paste for external electrode formation of the ceramic electronic parts which come to contain electric conduction powder, a glass frit, and an organic vehicle, and is characterized by using 20 - 80 % of the weight of HOUKEI acid zinc system glass frits used in the conductive paste according to claim 1 as a glass frit, and the mixed glass frit which comes to blend a lead borosilicate glass frit 20 - 80 % of the weight.

[0010] In addition, in the conductive paste of invention of this application 1st, having limited the rate of the constituent (ZnO, SiO₂, B₂O₃, the oxide of alkaline earth metal, oxide of alkali metal) of a HOUKEI acid zinc system glass frit is based on the following reasons.

[0011] [ZnO] It will be because the reactivity of a ceramic electronic-parts element assembly and a glass frit becomes

large, the resultant dissolves in plating liquid and plating degradation is caused to have limited the content of ZnO to 3 - 13% of the weight, if affinity with a ceramic electronic-parts element assembly (ceramic element assembly) worsens and 13 % of the weight is exceeded, while the softening temperature of a glass frit will become high, if the content of ZnO becomes less than 3% of the weight.

[0012] [SiO₂] The softening temperature of a glass frit will become high too much, and it will be because it is not desirable to have limited the content of SiO₂ to 35 - 55% of the weight, if the stability over the plating liquid of a glass frit will fall, plating degradation will be caused, if the content of SiO₂ becomes less than 35% of the weight, and 55 % of the weight is exceeded.

[0013] If it becomes difficult to lower softening temperature and 30 % of the weight is exceeded, it will be because the stability over the plating liquid of a glass frit falls to have limited the content of [B-2O₃] B-2 O₃ to 15 - 30% of the weight, while being hard coming to vitrify a glass frit, if the content of B-2 O₃ becomes less than 15% of the weight.

[0014] If the content of the oxide of alkaline earth metal becomes less than 5% of the weight, the stability of a glass frit will fall, and the softening temperature of a glass frit will become high too much, and it will be because it is not desirable to have limited the content of the oxide of [oxide of alkaline earth metal] alkaline earth metal to 5 - 15% of the weight, if 15 % of the weight is exceeded.

[0015] It is because having limited the content of the oxide of [oxide of alkali metal] alkali metal to 5 - 10% of the weight does not become high and have the desirable working temperature of a glass frit if the content of the oxide of alkali metal becomes less than 5% of the weight, and is because the water resisting property of a glass frit falls and is not desirable if 10 % of the weight is exceeded.

[0016] In addition, as for a glass frit, in the conductive paste of the invention in this application, it is desirable to add in 3 - 10% of the weight of the range to the total quantity (solid content) of electric conduction powder and a glass frit. This is for the bond strength of an electrode and a ceramic to fall, if the addition of a glass frit turns into less than 3% of the weight of the total quantity of Ag powder and a glass frit, and for plating adhesion to fall, if amount [of ten] % is exceeded.

[0017] Moreover, in the conductive paste of the invention in this application, in order to adjust a coefficient of thermal expansion with a ceramic electronic-parts element assembly, aluminum 2O₃ may be added to a glass frit at a rate to about 5 % of the weight.

[0018]

[Example] Hereafter, the example of the invention in this application is shown with the example of a comparison, and the place by which it is characterized [the] is explained in more detail.

[0019] [Example 1] In this example, the conductive paste (conductive paste concerning this application the 1st invention) was prepared by blending with this the glass frit of the HOUKEI acid zinc system of a presentation as shown in an organic vehicle (what dissolved cellulose system resin in butyl carbitol in this example), and Table 1, using Ag powder as electric conduction powder.

[0020] In addition, in this example, Ag powder under conductive paste and the total quantity (solid content) of a glass frit were made into 76 % of the weight, and the rate of a glass frit to the total quantity of Ag powder and a glass frit was made into 6 % of the weight.

[0021] After forming the external electrode (terminal electrode) of a stacked type ceramic condenser using the above-mentioned conductive paste, it calcinated for 10 minutes at 770 degrees C (peak). And electrolytic plating of nickel and electrolytic plating of Sn were performed in piles on the external electrode.

[0022] And about the obtained stacked type ceramic condenser, while measuring the tensile strength of a Q factor and an external electrode, the thermal shock (thermo cycle) trial was performed and the property was evaluated. The result is shown in Table 1.

[0023]

[Table 1]

試料 番号	ガラスフリット組成 (重量%)						特性		
	ZnO	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	引張り強 度 (N)	Q	熱衝撃 試験
1	10	55	25	5	5	-	69	16000	0/20
2	12	40	28	12	5	3	61	15000	1/20
3	5	45	25	12	10	3	65	15000	0/20
4	10	37	30	10	10	3	62	14500	1/20
*5	28	15	45	-	10	2	48	12500	4/20

[0024] In addition, in Table 1, it is the sample (example of a comparison) of invention of this application 1st out of range which gave * mark to the sample number (sample number 5), and others are the samples (example) of invention of this application 1st within the limits.

[0025] A spalling test shows the ratio (the number of defectives / the number of excellent articles) of the number of defectives after carrying out the 200 cycle loop of the -55-125-degree C cycle, and the number of excellent articles. In addition, the defective and the excellent article were judged from the magnitude of electrostatic capacity.

[0026] Moreover, it is shown that the loss of Q is so small that the value is large, and a property is good.

[0027] It turns out that the external electrode formed using the conductive paste concerning the example of invention of this application 1st has large tensile strength as compared with the external electrode formed using the conductive paste of the example of a comparison (sample number 5), and the Q value of a stacked type ceramic condenser is also larger than Table 1.

[0028] Furthermore, also in the spalling test, it was checked that the stacked type ceramic condenser which formed the external electrode using the conductive paste concerning the example of invention of this application 1st has a rate of a defective lower than the stacked type ceramic condenser of the example of a comparison.

[0029] In addition, although the above-mentioned example explained the case where Li₂O was used as an oxide of alkali metal, using CaO as an oxide of alkaline earth metal, in the conductive paste of invention of this application 1st, it is possible to use the oxide of not only these but other alkaline earth metal and the oxide of alkali metal.

[0030] [Example 2] In this example, Ag powder is used as electric conduction powder, It blended with this at a rate as shows the lead borosilicate glass frit of a presentation as shown in an organic vehicle (what dissolved cellulose system resin in butyl carbitol in this example), and the HOUKEI acid zinc system glass frit and Table 3 of a presentation as shown in Table 2 in Table 4, and the conductive paste (conductive paste concerning this application the 2nd invention) was prepared.

[0031]

[Table 2]

フリット 番号	ハウケイ酸亜鉛系ガラスフリット組成 (重量%)					
	ZnO	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
1	7	43	27	10	10	3
2	11	41	28	11	8	1
*3	30	12	46	-	9	3

[0032]

[Table 3]

フリット 番号	ホウケイ酸鉛系ガラスフリット組成 (重量%)					
	PbO	SiO ₂	B ₂ O ₃	CaO	Li ₂ O	Al ₂ O ₃
4	53	28	10	5	-	4

[0033] In addition, in Table 2, the HOUKEI acid zinc system glass frit which gave * mark to the frit number is a HOUKEI acid zinc system glass frit for a comparison which separated from the presentation range of the HOUKEI acid zinc system glass frit which constitutes the conductive paste of invention of this application 1st.

[0034] In addition, in this example, Ag powder under conductive paste and the total quantity (solid content) of a mixed glass frit were made into 76 % of the weight, and the rate of a mixed glass frit to the total quantity of Ag powder and a mixed glass frit was made into 4 % of the weight.

[0035] After forming the external electrode (terminal electrode) of a stacked type ceramic condenser using the above-mentioned conductive paste, it calcinated for 10 minutes at 770 degrees C (peak). And electrolytic plating of nickel and electrolytic plating of Sn were performed in piles on the external electrode.

[0036] And about the obtained stacked type ceramic condenser, while measuring the tensile strength and deflection reinforcement of an external electrode, the thermal shock (thermo cycle) trial was performed and the property was evaluated. The result is shown in Table 4.

[0037]

[Table 4]

試料 番号	ガラスフリットの種類及び配合割合				特性		
	表2のガラスフ	配合割合	表3のガラスフ	配合割合	引張り強	たわみ強	熱衝撃
	リットの種類	(重量%)	リットの種類	(重量%)	度 (N)	度 (mm)	試験
*6	3	100	-	-	45	2.8	5/20
*7	3	40	4	60	39	4.0	5/20
*8	-	-	4	100	26	5.6	3/20
9	1	40	4	60	51	5.2	0/20
10	2	40	4	60	47	5.0	1/20
11	2	60	4	40	52	4.9	0/20
12	2	100	-	-	52	4.0	1/20

[0038] In addition, in Table 4, it is the sample (example of a comparison) of invention of this application 2nd out of range which gave * mark to the sample number (sample numbers 6, 7, and 8), and others are the samples (example) of invention of this application 2nd within the limits.

[0039] In addition, in the example of a comparison of sample numbers 6 and 7, it has separated from the presentation range of a HOUKEI acid zinc system glass frit where the presentation of a HOUKEI acid zinc system glass frit constitutes the conductive paste of invention of this application 1st, and the glass frit (namely, only HOUKEI acid zinc system glass frit) with which the lead borosilicate glass frit is not blended is used in the sample number 6. Moreover, in the example of a comparison of a sample number 8, the glass frit (namely, only lead borosilicate glass frit) with which the HOUKEI acid zinc system glass frit is not blended is used.

[0040] When an external electrode is formed from Table 4 using the conductive paste of invention of this application 2nd, it turns out [that the same effectiveness as the case where the conductive paste of invention of this application 1st is used is acquired, and / outstanding] that it bends and are acquired for reinforcement.

[0041] In addition, although each above-mentioned example explained the case where Ag powder was used as electric

conduction powder, in the conductive paste of the invention in this application, it is not restricted to Ag powder and electric conduction powder can use alloy powder like other metal powder, such as Cu powder, or Ag-Pd powder etc. as electric conduction powder.

[0042] Furthermore, although each above-mentioned example explained the case where the external electrode of a stacked type ceramic condenser was formed using the conductive paste of the invention in this application, the conductive paste of the invention in this application can be used when forming the external electrode of various ceramic electronic parts, such as not only the external electrode of a stacked type ceramic condenser but a ceramic semiconductor device, and positive thermistor equipment.

[0043] In other points, it is not further limited to the above-mentioned example, and the invention in this application can add various application and deformation within the limits of the summary of invention about the class of organic vehicle, or the blending ratio of coal of each constituent (electric conduction powder, a glass frit, and organic vehicle).

[0044]

[Effect of the Invention] As mentioned above, the conductive paste of invention of this application 1st, Since the glass frit containing oxide:5-10% of the weight of alkali metal is used oxide:5-15% of the weight of alkaline earth metal ZnO:3-13% of the weight as a glass frit 2:35 - 55 % of the weight of SiO(s), and B-2O3:15-30% of the weight, the dissolution in the plating liquid of the external electrode in a plating process can be prevented, and degradation of the property of the ceramic electronic parts in which the external electrode and the external electrode were formed can be prevented.

[0045] Moreover, since the stability of the glass frit to plating liquid (acidic solution) increases by having increased SiO2 amount in a glass frit, it becomes possible to make thickness of an external electrode small, and cost can be reduced.

[0046] Furthermore, since the softening temperature of a glass frit rises by having increased SiO2 amount in a glass frit, bolting of the ceramic electronic parts by sintering contraction of an external electrode is eased at the time of baking of an external electrode (conductive paste), and the thermal shock resistance of ceramic electronic parts improves.

[0047] Moreover, the conductive paste of invention of this application 2nd uses 20 - 80 % of the weight of HOUKEI acid zinc system glass frits used in the conductive paste of invention of this application 1st, and the mixed glass frit which comes to blend a lead borosilicate glass frit 20 - 80 % of the weight. When an external electrode is formed using this, while being able to acquire the same effectiveness as the case where the conductive paste of invention of this application 1st is used, the outstanding deflection reinforcement is realizable.

[Translation done.]